

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11181016
PUBLICATION DATE : 06-07-99

APPLICATION DATE : 25-12-97
APPLICATION NUMBER : 09357225

APPLICANT : MITSUBISHI CHEMICAL CORP;

INVENTOR : URATA HISAO;

INT.CL. : C08F 4/69 C08F 10/00

TITLE : PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an α -olefin oligomer using a non- pyrrole-based catalyst capable of industrially advantageously and stably producing a high-quality α -olefin oligomer such as 1-hexene in high yield and selectivity.

SOLUTION: This method for producing an α -olefin oligomer comprises oligomerizing an α -olefin in the presence of a unit having at least (hetero) cyclopentadienyl skeleton represented by formula I: $C_{5-(m+n)}A_mA''_nR_5$ and/or a (hetero)cyclohexadienyl skeleton represented by formula II: $C_5A'R'_p$ [C is carbon atom; A is a group XIII element except for carbon; A' and A'' are each an element selected from the group XIII to XV elements; (m) and (n) are each an integer satisfying the formulas $1 \leq (m) \leq 4$, $0 \leq (n) \leq 3$ and $1 \leq (m+n) \leq 4$; (p) is an integer of (atomic valence of A'+3); R and R' are each hydrogen atom, a halogen atom, a 1-20C hydrocarbon group, etc.], a chromium- containing component and a metal alkyl compound.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181016

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 4/69
10/00C 0 8 F 4/69
10/00

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-357225

(22) 出願日 平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 青島 敬之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 浦田 尚男

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

(54) 【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 工業的に有利に1-ヘキセン等の高品質の α -オレフィン低重合体を、高収率かつ高選択率で安定に製造することができる非ピロール系触媒を用いた α -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 クロム系触媒を使用して α -オレフィン低重合体を製造する方法において、少なくとも、式

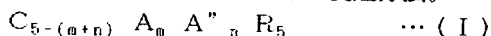
(I) で表わされる(ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格及び/又は式(II)で表わされる(ヘテロ)シクロヘキサジエニル骨格を有する構成単位と、クロム含有成分と金属アルキル化合物との存在下で、 α -オレフィンを低重合させる。

$$C_{5-(m+n)} A_m A''_n R_5 \quad \dots (I)$$
$$C_5 A' R'_p \quad \dots (II)$$

(Cは炭素原子、Aは炭素を除く13, 14族元素、A'及びA''は炭素を除く13族~15族から選ばれる元素、 $1 \leq m \leq 4$ 、 $0 \leq n \leq 3$ の整数で、 $1 \leq m+n \leq 4$ 。pは(A'の原子価+3)の整数、R及びR'は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基等)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、少なくとも、下記一般式(I)で表わされる(ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格を有する構成単位及び/又は下記一般式(II)で表わされる(ヘテロ)シクロヘキサジエニル骨格を有する構成単位と、クロム含有成分と金属アルキル化合物との存在下で、 α -オレフィンを低重合させることを特徴とする α -オレフィン低重合体の製造方法。



(上記一般式(I)、(II)において、Cは炭素原子、Aは炭素を除く13族及び14族から選ばれる元素、A'及びA''は炭素を除く13族、14族及び15族から選ばれる元素を示し、A及びA''が複数の場合は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。mは $1 \leq m \leq 4$ 、nは $0 \leq n \leq 3$ のそれぞれの整数であって $1 \leq m+n \leq 4$ である。pは(A'の原子価+3)の整数、R及びR'は、炭素及びAに結合しており、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有する置換アミノ基、炭素数1~20の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリールオキシ基を示し、隣り合うR又はR'同士は一体となって環を形成してもよい。)

【請求項2】 クロム系触媒として、少なくとも、前記一般式(I)で表わされる(ヘテロ)シクロペンタジエニル配位子及び/又は前記一般式(II)で表わされる(ヘテロ)シクロヘキサジエニル配位子を含むクロム含有化合物と、金属アルキル化合物とを含むクロム系触媒を用いることを特徴とする請求項1に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 溶媒中、クロム含有化合物と金属アルキル化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて α -オレフィンの低重合を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

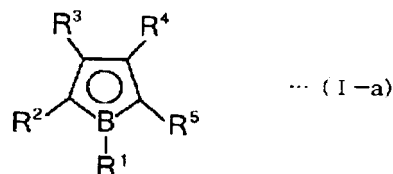
【請求項4】 金属アルキル化合物が、アルキルアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 (ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格及び/又は(ヘテロ)シクロヘキサジエニル骨格にホウ素原子が含まれることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】 (ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格を有する構成単位が下記一般式(I-a)で表わされる置換ボロリド骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の α -オレフィ

ン低重合体の製造方法。

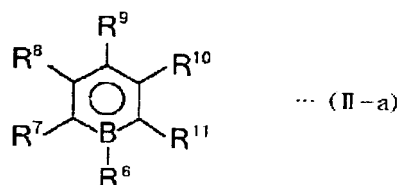
【化1】



(一般式(I-a)中、R¹~R⁵は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有する置換アミノ基、炭素数1~20の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリールオキシ基を示す。また、隣り合うR¹~R⁵同士は一体となって環を形成してもよい。)

【請求項7】 (ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格を有する構成単位が下記一般式(II-a)で表わされる置換ボラタベンゼン骨格を有する化合物であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【化2】



(一般式(II-a)中、R⁶~R¹¹は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有する置換アミノ基、炭素数1~20の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリールオキシ基を示す。また、隣り合うR⁶~R¹¹同士は一体となって環を形成してもよい。)

【請求項8】 ハロゲン含有化合物の存在下に低重合を行うことを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項9】 ハロゲン含有化合物が、周期律表の3族、4族、Crを除く6族、13族、14族及び15族から選ばれる元素を含む塩素化合物であることを特徴とする請求項8に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項10】 α -オレフィンがエチレンであり、 α -オレフィン低重合体中の主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の α -オレフィン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、

特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした高品質の α -オレフィン低重合体を、高収率かつ高選択率で安定に製造する方法に関する、工業的に有利な α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物から成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVI B族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成るクロム系触媒系によりエチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されている。

【0003】その他、エチレンから選択的に1-ヘキセンを得る触媒としては、クロム、ピロール系触媒が知られている。例えば、特開平6-128904号公報には、クロム-ピロール錯合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はハライド源とを予め反応させて得られたクロム系触媒を使用して α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。また、南アフリカ特許ZA93/0350号明細書には、クロム塩、ピロール含有化合物、金属アルキル及びハライド源を共通の溶媒中で混合することにより得られたクロム系触媒を使用して、エチレンを三量化する方法が記載されている。

【0004】このピロール系触媒について、本発明者らは先に、特開平6-115211号公報において、クロム-ピロール結合を持つクロム含有化合物及びアルキルアルミニウムの組合せから成るクロム系触媒を使用し、 α -オレフィンと接触する前にはクロム含有化合物と金属アルキル化合物とが接触しない態様を採用した α -オレフィンの低重合反応方法に従えば、特に、エチレンの低重合反応により1-ヘキセンを高活性で得ることができると提示した。

【0005】また、本発明者らは、エチレンから、より高活性で且つ高選択的に1-ヘキセンを製造する方法として、特開平6-157655号公報において、炭化水素溶媒中、クロム塩とピロール含有化合物とを反応させて得られるクロム含有化合物を調製し、当該クロム含有化合物とアルキルアルミニウム化合物とを上記と同様の方法で接触させる α -オレフィンの低重合反応方法を提案した。

【0006】更に、本発明者らは、特開平8-3216号公報において、クロム含有化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライド源の組合せから成るクロム触媒を使用し、 α -オレフィンと接触する前にはクロム含有化合物と金属アルキル化合物とが接触しない態様を採用した α -オレフィンの低重合反応を提案した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭

43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に生成するポリエチレンの量が多く、ポリエチレンの副生量を少なくした条件では、触媒活性が低下するという問題がある。

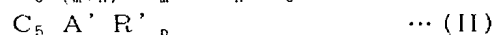
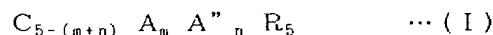
【0008】一方、ピロール系触媒は、一般に、これらの触媒活性及び選択性の面で触媒性能が改善されているが、触媒の一成分であるピロールは着色して劣化しやすい等、触媒の貯蔵安定性等を含め工業的に実施するという観点からは十分なものではないという欠点がある。

【0009】本発明は、上記従来の問題点を解決し、工業的に有利に1-ヘキセン等の高品質の α -オレフィン低重合体を、高収率かつ高選択率で安定に製造することができる非ピロール系触媒を用いた α -オレフィン低重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の α -オレフィン低重合体の製造方法は、クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、少なくとも、下記一般式(I)で表わされる(ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格を有する構成単位及び/又は下記一般式(II)で表わされる(ヘテロ)シクロヘキサジエニル骨格を有する構成単位と、クロム含有成分と金属アルキル化合物との存在下で、 α -オレフィンを低重合させることを特徴とする。

【0011】



(上記一般式(I)、(II)において、Cは炭素原子、Aは炭素を除く13族及び14族から選ばれる元素、A'及びA''は炭素を除く13族、14族及び15族から選ばれる元素を示し、A及びA''が複数の場合は、それぞれ互いに同一でも異なってもよい。mは $1 \leq m \leq 4$ 、nは $0 \leq n \leq 3$ のそれぞれの整数であって $1 \leq m+n \leq 4$ である。pは(A'の原子価+3)の整数、R及びR'は、炭素及びAに結合しており、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有する置換アミノ基、炭素数1~20の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリールオキシ基を示し、隣り合うR又はR'同士は一体となって環を形成してもよい。)

本発明に従って、反応系に少なくとも、上記一般式

(I)で表わされる(ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格を有する構成単位及び/又は上記一般式(II)で表わされる(ヘテロ)シクロヘキサジエニル骨格を有する構成単位と、クロム含有成分と金属アルキル化合物とを共存させて α -オレフィンを低重合させることにより、高品質の α -オレフィン低重合体を、高収率かつ高選択率で安定に製造することが可能となる。

【0012】本発明においては、クロム系触媒として、

少なくとも、前記一般式(I)で表わされる(ヘテロ)シクロペンタジエニル配位子及び/又は前記一般式(II)で表わされる(ヘテロ)シクロヘキサジエニル配位子を含むクロム含有化合物と、金属アルキル化合物とを含むクロム系触媒を用いることが好ましい。

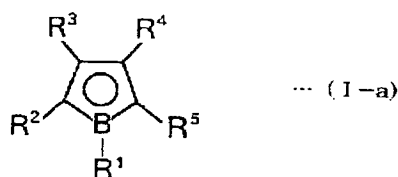
【0013】このような触媒系による α -オレフィンの低重合は、溶媒中、クロム含有化合物と金属アルキル化合物とが予め接触しない状態で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて行うのが好ましい。

【0014】また、本発明において金属アルキル化合物としてはアルキルアルミニウム化合物が好適であり、上記(ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格及び/又は(ヘテロ)シクロヘキサジエニル骨格にはホウ素原子が含まれていることが好ましい。

【0015】(ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格を有する構成単位としては、特に、下記一般式(I-a)で表わされる置換ボロリド骨格を有する化合物が好ましい。

【0016】

【化3】

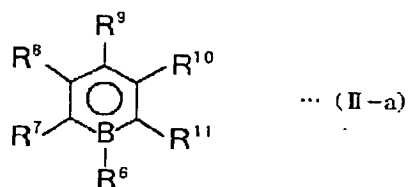


【0017】(一般式(I-a)中、 $R^1 \sim R^5$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有する置換アミノ基、炭素数1~20の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリールオキシ基を示す。また、隣り合う $R^1 \sim R^5$ 同士は一体となって環を形成してもよい。)

また、(ヘテロ)シクロヘキサジエニル骨格を有する構成単位としては、下記一般式(II-a)で表わされる置換ボラタベンゼン骨格を有する化合物が好ましい。

【0018】

【化4】



【0019】(一般式(II-a)中、 $R^6 \sim R^{11}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20の炭化水素基を有する置換アミノ基、炭素数1~20の炭化水素基を有するアルコキシ基、炭素数6~20

の置換もしくは無置換のアリールオキシ基を示す。また、隣り合う $R^6 \sim R^{11}$ 同士は一体となって環を形成してもよい。)

本発明においては、更に、ハロゲン含有化合物の存在下に低重合を行うことが好ましく、この場合においては、ハロゲン含有化合物としては、周期律表の3族、4族、Crを除く6族、13族、14族及び15族から選ばれる元素を含む塩素化合物が好ましい。

【0020】本発明の方法は、特に、エチレンの低重合による1-ヘキセンの製造に有用である。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0022】本発明では、 α -オレフィンの低重合反応系内に、少なくとも、前記一般式(I)で表わされる(ヘテロ)シクロペンタジエニル骨格を有する構成単位及び/又は前記一般式(II)で表わされる(ヘテロ)シクロヘキサジエニル骨格を有する構成単位(以下、これらを「改良構成単位」と称する場合がある。))と、クロム含有成分と、金属アルキル化合物とを存在させた状態で反応を行えばよく、反応系に供給する触媒成分の種類には、特に制限はない。また、クロム含有成分としてもCrを含有する成分であれば良く、その種類には何ら制限はない。

【0023】本発明においては、特に、改良構成単位及びクロム含有成分として、前記改良構成単位を含むクロム含有化合物を用いるのが好ましい(以下「改良クロム含有化合物」と称する場合がある。))。

【0024】このような改良クロム含有化合物としては、特に限定されないが、後述する適当な反応媒体中で、クロム塩と、少なくとも一つのヘテロ原子を含む(ヘテロ)シクロペンタジエニル金属塩及び/又は一つのヘテロ原子を含む(ヘテロ)シクロヘキサジエニル金属塩とを混合することにより製造されたものが挙げられる。

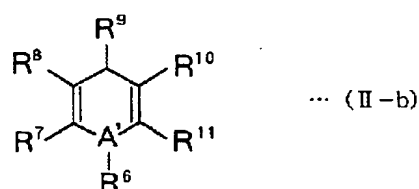
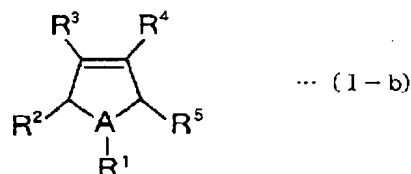
【0025】ここで改良クロム含有化合物の調製原料として使用される(ヘテロ)シクロペンタジエニル金属塩及び(ヘテロ)シクロヘキサジエニル金属塩は、特に限定されないが、公知の種々の方法、例えば、Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1990, 29, 317-318又はその引用文献、Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1985, 24, 1065-1066, Organometallics 1993, 12, 2891-2893, Organometallics 1996, 15, 387-393又はその引用文献、J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 6329-6330等に記載の方法で調製することができる。

【0026】より具体的には、これらの金属塩は、有機溶媒中、公知の方法により調製される下記一般式(I-

b)で表わされる(ヘテロ)シクロペンテン又は下記一般式(II-b)で表わされる(ヘテロ)シクロヘキサジエンと塩基との反応により調製することができる。

【0027】

【化5】



【0028】(一般式(I-b), (II-b)中、A, A'は、前記一般式(I), (II)における定義の通り。R¹ ~ R¹¹は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、Cl、Br等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等の炭素数1~20の炭化水素基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基等の炭素数1~20の炭化水素基を有する置換アミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数1~20の炭化水素基を有するアル

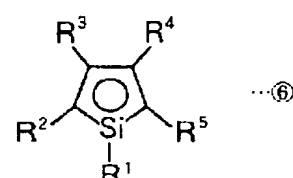
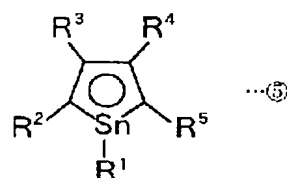
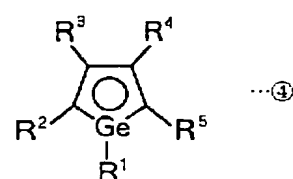
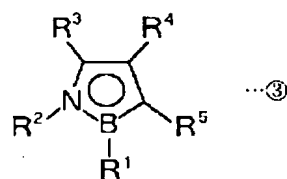
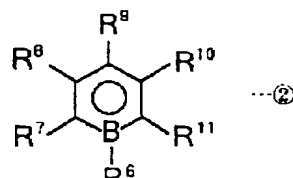
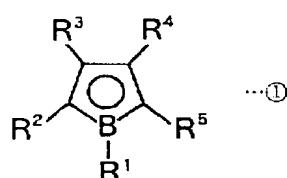
コキシ基、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基等の炭素数6~20の置換もしくは無置換のアリールオキシ基を示す。また、隣り合うR¹ ~ R⁵ 同士、R⁶ ~ R¹¹ 同士は一体となって環を形成してもよい。)

この方法において使用される塩基は原理的には、置換ボラシクロペンテン等の上記(ヘテロ)シクロペンテン(I-b)又は置換ボラシクロヘキサジエン等の(ヘテロ)シクロヘキサジエン(II-b)を脱プロトン化できるあらゆる塩基である。好ましく使用される塩基は、例えばメチルリチウム、ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウム2,2,6,6-テトラメチルピペリジド、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウムホウ素のようなアルキルアルカリ金属化合物、アルカリ金属アミドやアルカリ金属水素化物であるが、リチウム、ナトリウムのような純粋な金属を使用することも可能である。また、後述のトリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリドのようなアルキルアルミニウム化合物を塩基として使用することも可能である。

【0029】本発明において用いられる(ヘテロ)シクロペンタジエニル成分及び(ヘテロ)シクロヘキサジエニル成分としては、特に限定されないが、下記の構造の骨格を有する置換ボロリド(①)、置換ボラタベンゼン(②)、置換アサボリニル(③)、置換ゲルマシクロペンタジエニド(④)、置換スタナシクロペンタジエニド(⑤)等よりなる配位子が例示される。

【0030】

【化6】



(式中、R¹~R⁵及びR⁶~R¹¹は、前記一般式(I-b),(II-b)における定義の通り。)

【0031】また、改良クロム含有化合物を調製するた

めのクロム塩は、下記一般式(III)で表わされる。

【0032】

CrX

…(III)

(式中、クロムの価数は0～6価であり、Xは同一、又は、相互に異なる任意の有機又は無機の基もしくは陰性原子であり、rは1、r=6の整数である。)

上記一般式(III)において、rの数としては2以上が好ましい。また、Xの有機基としては、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、β-ジケトナート基、α-ケトカルボキシル基、β-ケトエステル基及びアミド基等が例示される。有機基の炭素数は、通常1～30である。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基等が挙げられる。Xの無機基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0033】好ましくは、クロム塩は、ハロゲン化物、アミド錯体であり、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、 $\text{Cr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ 等が挙げられ、特に塩化第一クロム、塩化第二クロム、 $\text{Cr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ 、 $\text{Cr}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ 等が好ましい(Meはメチル基を示す。)。また、上記のクロム塩と電子供与体からなる錯体も好適に使用することができる。この場合、電子供与体は、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0034】電子供与体の窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン(pyridine)、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチレンジアミン、イソプロピルアミン、ジエチルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0035】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、ブチルアセテート、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン(dioxane)、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0036】リン化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスホラストリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン(PPh_3)、ジメチルフェニルホスフィン等が挙げられる。

【0037】硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が挙げられる。

【0038】これらの電子供与体を含む錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体等が挙げられ、具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられ、これらの化合物の中では、入手又は合成が容易である等の理由から、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ が好ましい。

【0039】本発明において用いられる改良クロム含有化合物は、クロム原子及び(ヘテロ)シクロペンタジエニル基及び/又は(ヘテロ)シクロヘキサジエニル基が含まれていればよく、その他の有機基又は無機基、さらには他の金属を含有していてもよい。

【0040】即ち、本発明に係る改良クロム含有化合物の製造方法によれば、1族、2族、又は13族の金属との混合物としてクロム含有化合物が得られる場合があるが、本発明においてはこのような混合物も含めて改良クロム含有化合物と総称するものとする。また、(ヘテロ)シクロペンタジエニル基及び/又は(ヘテロ)シクロヘキサジエニル基がクロム原子に結合していない混合物としてクロム含有化合物が得られる場合もあるが、本発明においてはこのような混合物も含めて改良クロム含有化合物と総称するものとする。

【0041】クロム塩と(ヘテロ)シクロペンタジエニル金属塩及び/又は(ヘテロ)シクロヘキサジエニル金属塩とを混合する際の反応媒体としては、通常は炭素数30以下の電子供与体、炭化水素、ハロゲン化炭化水素又はこれらの混合液が用いられる。そのいくつかを例示すると、エーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジオキサン等の電子供与体、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の脂肪族及び脂環式飽和炭化水素、1-ヘキセン、シクロヘキセン、シクロオクテン等の脂肪族及び脂環式不飽和炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素な

どが挙げられる。好ましくは、電子供与体溶媒、脂肪族炭化水素、及びこれらの混合物が用いられる。

【0042】クロム塩と（ヘテロ）シクロペンタジエニル金属塩及び／又は（ヘテロ）シクロヘキサジエニル金属塩とを上記有機溶媒中で混合させるには、所望の比率でクロム塩と（ヘテロ）シクロペンタジエニル金属塩及び／又は（ヘテロ）シクロヘキサジエニル金属塩とを有機溶媒中に採り、好ましくは酸素分子の不存在下、通常、常圧にて混合させる。この混合比率には特に制限はなく、任意の比率で良いが、触媒活性及び三量体の選択率の観点から、（ヘテロ）シクロペンタジエニル金属塩及び／又は（ヘテロ）シクロヘキサジエニル金属塩の使用量は、クロム塩1mol当たり、0.1～6mol、特に1～1molとするのが好ましい。この混合は任意の温度で行うことができるが、好ましくは用いた有機溶媒の沸点以下で行う。混合時間は特に限定されないが、通常は18時間未満である。

【0043】なお、本発明に係る改良クロム含有化合物は、クロム塩と（ヘテロ）シクロペンタジエニル金属塩及び／又は（ヘテロ）シクロヘキサジエニル金属塩との混合以外にも、クロム塩と、前記一般式（I-b）で表わされる（ヘテロ）シクロペンテン及び／又は前記一般式（II-b）で表わされる（ヘテロ）シクロヘキサジエンとを、直接、上記と同様の混合条件下で混合させることにより得ることもできる。

【0044】上記混合終了後は、反応混合物から溶媒を留去することにより、（ヘテロ）シクロペンタジエニル配位子及び／又は（ヘテロ）シクロヘキサジエニル配位子を有する改良クロム含有化合物を単離することができる。

【0045】なお、別法として、混合終了後、混合物を静置して上澄み液を除去した後、又は濾過後、残渣を好ましくは沸点の低い炭化水素、例えばn-ヘキサン等で洗浄し、洗浄液を留去することによっても改良クロム含有化合物を単離することができる。

【0046】混合溶媒及び洗浄液を留去するには、その沸点より高い温度に保持する方法、常温ないし若干の加温下に減圧で保持する方法や、不活性ガスを流通させる方法等があり、用いた溶媒等の種類に応じて適宜採用される。

【0047】なお、本発明においては、クロム塩と（ヘテロ）シクロペンタジエニル金属塩及び／又は（ヘテロ）シクロヘキサジエニル金属塩（或いは（ヘテロ）シ

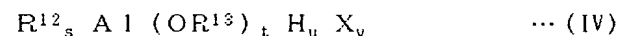
クロペンテン及び／又は（ヘテロ）シクロヘキサジエン）とを溶媒中で混合させて得られた溶液ないしは懸濁液を、そのまま改良クロム含有化合物として触媒調製に用いても差し支えない。

【0048】本発明においては、このようにして得られる改良クロム含有化合物を無機酸化物等の担体に担持して触媒調製に使用することもできるが、本発明では、担体への担持を行わなくとも高い触媒活性を得ることができる。そして、改良クロム含有化合物を担体に担持せずに使用することにより、複雑な操作を伴う担体への担持工程を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大という問題をも回避することができる。

【0049】本発明においては、以上のようにして得られた改良クロム含有化合物を、金属アルキル化合物と組み合わせることで調製した触媒を用いて、 α -オレフィンの低重合反応を行う。

【0050】本発明で用いる金属アルキル化合物としては、Li、Mg、B、Zn、Al等の金属アルキル化合物が挙げられ、具体的にはブチルリチウム、エチルマグネシウムブロミド、トリエチルボラン、ジエチル亜鉛、又は、下記一般式（IV）で示されるアルキルアルミニウム化合物が例示され、中でも下記一般式（IV）で示されるアルキルアルミニウム化合物又はその重合体が好適に使用される。

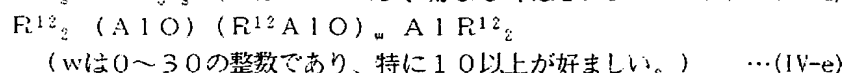
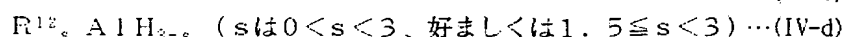
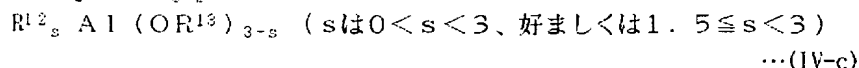
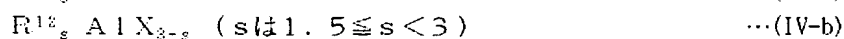
【0051】



（上記一般式中、 R^{12} 及び R^{13} は、炭素数が通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表わし、sは $0 < s \leq 3$ 、tは $0 \leq t < 3$ 、uは $0 \leq u < 3$ 、vは $0 \leq v < 3$ のそれぞれの数であって、 $s + t + u + v = 3$ である。）

上記アルキルアルミニウム化合物又はその重合体としては、例えば下記一般式（IV-a）で示されるトリアルキルアルミニウム化合物、一般式（IV-b）で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム、一般式（IV-c）で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式（IV-d）で示される水素化アルキルアルミニウム化合物、一般式（IV-e）で示されるアルミノキサンなどが挙げられる。なお、各一般式中の R^{12} 、X及び R^{13} の意義は上記と同じである。

【0052】



上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例は次の通りである。

【0053】トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド、メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン。

【0054】これらのアルキルアルミニウム化合物は2種以上の混合物として用いることもできる。

【0055】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム化合物を用いるのが好ましく、特にトリエチルアルミニウムが好ましい。また、トリアルキルアルミニウム化合物と、アルキルアルミニウムモノクロライドやアルキルアルミニウムジクロライド等のハロゲン化アルキルアルミニウム化合物との混合物も好適である。

【0056】本発明に係る低重合反応においては、触媒系にハロゲン含有化合物を添加することで α -オレフィンの低重合活性を向上させることができることから、前記改良クロム含有化合物及び上記金属アルキル化合物とハロゲン含有化合物から調製される触媒系もまた好適に用いられる。

【0057】この場合、ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよいが、中でも、周期律表の3族、4族、Crを除く6族、13族、14族及び15族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物が好ましく、ハロゲンとしては、塩素、臭素が好適に用いられるが、特に塩素が好ましい。

【0058】ハロゲン含有化合物としては、具体的には、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、アリルクロリド、トリクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、ヘキサクロロシクロヘキサン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、ジブチルスズジクロリド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三臭化ホウ素、三臭化アルミニウム、四臭化炭素、ブロモホルム、ブロモベンゼン、四臭化ケイ素、ヨードメタン、ジヨードメタン、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム、五塩化モリブデン、六塩化タングステン等が挙げられる。

【0059】これらの化合物のうち、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、また、低重合反応を行う溶媒に可溶の化合物が好ましい。好ましいハロゲン含有化合物

の例としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。また、これらのハロゲン含有化合物は2種以上の混合物として用いることもできる。

【0060】本発明においては、前記の改良クロム含有化合物及び金属アルキル化合物、更に必要に応じて上記ハロゲン含有化合物を接触させて調製したクロム系触媒を用い、媒体として反応溶液中で、 α -オレフィンの低重合反応を行う。

【0061】この低重合反応方法としては、特に限定されないが、例えば、

(i) 改良クロム含有化合物と金属アルキル化合物（更に必要に応じてハロゲン含有化合物）とを α -オレフィン低重合反応前に予め接触させて触媒を調製後、 α -オレフィンと接触させて低重合反応を行う方法

或いは

(ii) α -オレフィン存在下に改良クロム含有化合物と金属アルキル化合物（更に必要に応じてハロゲン含有化合物）とを接触させて触媒を調製後又は調製と同時に α -オレフィンの低重合反応を行う方法

が採られる。上記(i), (ii)の方法のうち、(ii)の方法を採用すると、触媒活性が著しく向上した触媒が得られるので、触媒調製に際しては、改良クロム含有化合物と金属アルキル化合物とを、 α -オレフィン存在下に接触させることが好ましい。

【0062】上記(ii)の方法の具体的な接触態様としては、特に限定されないが、例えば次のような方法が挙げられる。

【0063】(a) 金属アルキル化合物を含む溶液中に、 α -オレフィン及び改良クロム含有化合物を導入する方法

(b) 金属アルキル化合物及びハロゲン含有化合物を含む溶液中に、 α -オレフィン及び改良クロム含有化合物を導入する方法

(c) 改良クロム含有化合物及びハロゲン含有化合物を含む溶液中に、 α -オレフィン及び金属アルキル化合物を導入する方法

(d) 金属アルキル化合物を含む溶液中に、 α -オレフィン、改良クロム含有化合物、及びハロゲン含有化合物を導入する方法

(e) 改良クロム含有化合物を含む溶液中に、 α -オレフィン、金属アルキル化合物、及びハロゲン含有化合物を導入する方法

(f) α -オレフィン、金属アルキル化合物、及びハロゲン含有化合物を含む溶液中に、改良クロム含有化合物を導入する方法

(g) α -オレフィン、改良クロム含有化合物、及びハロゲン含有化合物を含む溶液中に、金属アルキル化合物

を導入する方法

なお、本発明においては、予め触媒を調製して反応系に供給する以外に、例えば、反応原料の α -オレフィンの存在する反応系に改良クロム含有化合物及び金属アルキル化合物を供給して、反応系内で触媒を調製することもできる。即ち反応帯域に、 α -オレフィン及び触媒構成成分をそれぞれ別個に供給して、その場で触媒を調製し、且つ低重合反応を行わせることもできる。

【0064】また別法として、本発明においては、改良クロム含有化合物を予め調製せずに、直接、低重合反応器中で改良クロム含有化合物及び金属アルキル化合物の組み合わせからなる触媒を生成させることもできる。即ち、本発明においては、特に限定されないが、前記クロム塩、(ヘテロ)シクロペンタジエニル金属塩又は(ヘテロ)シクロヘキサジエニル金属塩(前述の如く、これらは(ヘテロ)シクロペンテン又は(ヘテロ)シクロヘキサジエンであってもよい。)及び金属アルキル化合物を低重合反応器に直接導入することによっても低重合反応器中で触媒を生成させることができるため、上記の成分を低重合反応器に直接導入すると同時に低重合反応を行う方法も好適である。

【0065】本発明において、前記(ii)の方法により、改良クロム含有化合物と金属アルキル化合物とを、 α -オレフィンの存在下に接触する態様で触媒を調製した場合に、 α -オレフィンの低重合反応の活性が高くなる理由は、未だ詳らかではないが、次のように推定される。

【0066】即ち、改良クロム含有化合物と金属アルキル化合物を接触させると、改良クロム含有化合物は金属アルキル化合物によりアルキル化され、更に還元的脱離反応により低原子価錯体へ還元される。この低原子価錯体は配位不飽和錯体であるため、極めて不安定な化合物であり、それ単独では容易に分解してしまって、触媒活性を示さなくなる。しかし、 α -オレフィンがこの還元反応時に共存すると、この錯体は α -オレフィンをクロム金属上へ取り込み安定化し、 α -オレフィン低重合反応に適切なオレフィン錯体となる。

【0067】本発明において用いられる原料の α -オレフィンは、置換、非置換の2~30の炭素原子を有するものである。具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1等が挙げられる。特に本発明はエチレンの低重合に好適であり、エチレンから三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることができる。

【0068】本発明においては、溶媒の不存在下で、 α -オレフィンの低重合反応を実施することもできるが、通常は溶媒を用いる。溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数1~20の鎖状又は脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、

キシレン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ジクロロエタン等の鎖状ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等が用いられる。これらは単独で使用してもよく、また、2種以上の混合物として使用することもできる。

【0069】また、反応の原料それ自体又は原料以外の α -オレフィンを溶媒として用いることもできる。溶媒用としては、通常、炭素数4~30の α -オレフィンが使用されるが、常温で液状のものが特に好ましい。

【0070】これらの溶媒のうち、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭素数4~7の鎖状、或いは脂環式の飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用した場合には、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0071】本発明における改良クロム含有化合物の使用量は、溶媒1リットル当たりクロム換算で好ましくは $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5$ モル、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-5} \times 0.05$ モルである。また、金属アルキル化合物の使用量は、クロム1モルに対して50ミリモル以上とするのが好ましい。活性、三量体の選択率を向上させる点からは、クロム1モルにつき0.1モル以上の金属アルキル化合物を用いるのが好ましい。金属アルキル化合物の使用量の上限は特に限定されないが、経済性の点からクロム1モルに対して 10^4 モル以下が好ましい。

【0072】また、ハロゲン含有化合物共存下で低重合反応を行う場合、その使用量は、通常、クロム1モルにつき1ミリモル以上であるが、好ましくは50ミリモル以上である。ハロゲン含有化合物の使用量の上限は特に無く、例えばハロゲン化炭化水素を溶媒とする反応系に、クロム含有化合物、金属アルキル化合物及び α -オレフィンを供給して反応を行うことができる。

【0073】本発明による α -オレフィンの低重合反応の反応温度は0~250℃の範囲であるが、好ましくは0~200℃であり、更に好ましくは20~150℃である。反応圧力は常圧ないし 250 kg/cm^2 であるが、 100 kg/cm^2 以下で十分である。反応時間は、1分から20時間の範囲であるが、好ましくは0.5~6時間の範囲とされる。反応形式は、回分式、半回分式、又は連続式の何れであってもよい。

【0074】なお、反応系に水素を共存させると、副生するポリマーの性状が改善されるので好ましい。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常、0.1~100 kg/cm^2 、好ましくは1.0~80 kg/cm^2 の範囲である。

【0075】反応後の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を使用して行うことができる。

【0076】回収された α -オレフィンの低重合体は、必要に応じて精製する。精製には、通常、蒸留精製が採

用され、目的とする成分を高純度で回収することができる。

【0077】このような本発明の方法によれば、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することができる。

【0078】

【実施例】以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0079】製造例1：改良クロム含有化合物触媒液(A)の製造

Organometallics 1996, 15, 387-393に記載の方法で合成したN, N-ジイソプロピル-1-アミノボラシクロヘキサジエン(0.263g, 1.19mmol)のTHF溶液(5ml)に、リチウムジイソプロピルアミド(180mg, 1.68mmol)のTHF溶液(6.1ml)を窒素下、-78℃で滴下した。室温で2.5hr反応後、得られた反応液(A)を無水塩化第一クロム(84mg, 0.68mmol)のTHF(5ml)懸濁液に添加した。室温で、9hr反応後、減圧下、溶媒を留去することにより赤紫色粉末として改良クロム含有化合物(A)を得た(収量397mg)。得られた固体をヘプタン(13ml)で希釈することにより触媒液(A)を得た。

【0080】製造例2：改良クロム含有化合物触媒液(B)の製造

製造例1において、無水塩化第一クロムの代りにCrCl₃・(THF)₃(170mg, 0.45mmol)のTHF溶液(5ml)懸濁液を用いたこと以外は同様にして反応を行い、反応後、減圧下、溶媒を留去することにより赤橙色粉末として改良クロム含有化合物(B)を得た(収量381mg)。得られた固体をヘプタン(8.7ml)で希釈することにより触媒液(B)を得た。

【0081】製造例3：改良クロム含有化合物触媒液(C)の製造

Organometallics 1996, 15, 1315-1318に記載の方法で合成したボラベンゼン-トリメチルフォスフィン(0.152g, 1.0mmol)にリチウムジイソプロピルアミド(107mg, 1.0mmol)のTHF溶液(3.9ml)を窒素下、-78℃で添加した。室温で2hr反応後、得られた反応液をCrCl₃・(THF)₃(270mg, 0.72mmol)のTHF(10ml)懸濁液に添加した。室温で、4hr反応後、減圧下、溶媒を留去することにより褐色オイルとして改良クロム含有化合物(C)を得た(収量480mg)。得られたオイルをヘプタン(27ml)で希釈することにより触媒液(C)を得た。

【0082】製造例4：改良クロム含有化合物触媒液(D)の製造

Organometallics 1996, 15, 1315-1318に記載の方法で合成したボラベンゼン-トリメチルフォスフィン(0.161g, 1.1mmol)にリチウムジイソプロピルアミド(115mg, 1.1mmol)のTHF溶液(4.3ml)を窒素下、-78℃で添加した。室温で2hr反応後、減圧下、溶媒及び遊離したトリメチルフォスフィンを留去し、得られた生成物とCrCl₃・(THF)₃(286mg, 0.76mmol)とをTHF(10ml)中室温で6hr反応させた。得られた褐色懸濁液を減圧下、乾固することにより褐色粉末として改良クロム含有化合物(D)を得た(収量310mg)。得られた固体をヘプタン(28.6ml)で希釈することにより触媒液(D)を得た。

【0083】製造例5：改良クロム含有化合物触媒液(E)の製造

Chem. Ber. 1986, 119, 420-433に記載の方法で合成した1-(ジイソプロピルアミノ)-3-ボロレン(0.570g, 3.45mmol)のTHF溶液(15ml)に、t-ブチルリチウム(468mg, 7.3mmol)のペンタン溶液(4.3ml)を窒素下、-78℃で滴下した。室温で11hr反応後、減圧下濃縮し、ヘキサンを徐々に加えることにより目的物を結晶させた。得られたLi₂[C₄H₄B-N(CHMe₂)₂](70mg, 0.4mmol)のTHF溶液(10ml)にCrCl₃・(THF)₃(50mg, 0.13mmol)を-78℃に加え、室温で7hr反応させた。得られた濃赤紫色溶液を減圧下、乾固することにより赤紫色粉末として改良クロム含有化合物(E)を得た(収量120mg)。得られた固体をヘプタン(5ml)で希釈することにより触媒液(E)を得た。

【0084】実施例1

150℃の乾燥器中で乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブに、3kg/cm²の耐圧の破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けた。ヘプタン50ml、トリエチルアルミニウム35.8mg(0.31mmol)を含むトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液0.4ml、及び四塩化炭素0.042mmolを含む四塩化炭素のヘプタン溶液0.83mlを、オートクレーブに仕込んだ。触媒フィード管には、改良クロム含有化合物触媒液(A)0.4mlを仕込んだ。オートクレーブを80℃に加熱し、エチレンを触媒フィード管に導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、エチレン及びクロム含有化合物と、トリエチルアルミニウム及びハロゲン含有化合物の四塩化炭素が接触し、エチレンの低重合が開始した。エチレンを全圧が35kg/cm²まで導入

し、以後、全圧を 35 kg/cm^2 に、反応温度を 80°C に維持した。30分後、エタノール圧入により反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。

【0085】その結果、全生成物は 1.66 g であり、また、単位時間当たり、クロム 1 g 当たりの全生成物量（触媒活性）は 3046 g であった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、液中含まれるオリゴマーの主生成物はヘキセン類であった。また、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度は 87.5% であった。

【0086】実施例2

実施例1において、触媒液として、改良クロム含有化合物触媒液（A）の代わりに改良クロム含有化合物触媒液（B）（ 0.4 ml ）を用いたこと以外は、同様に反応を行った。

【0087】その結果、全生成物は 0.38 g であり、また、単位時間当たり、クロム 1 g 当たりの全生成物量（触媒活性）は 697 g であった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、液中含まれるオリゴマーの主生成物はヘキセン類であった。また、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度は 78.0% であった。

【0088】実施例3

150°C の乾燥器中で乾燥した 300 ml のオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブに、 3 kg/cm^2 の耐圧の破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けた。ヘプタン 50 ml 、及びトリエチルアルミニウム 45.6 mg （ 0.40 mmol ）を含むトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.51 ml を、オートクレーブに仕込んだ。触媒フィード管には、改良クロム含有化合物触媒液（C） 1 ml を仕込んだ。オートクレーブを 80°C に加熱し、エチレンを触媒フィード管に導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、エチレン及びクロム含有化合物と、トリエチルアルミニウムが接触し、エチレンの低重合が開始した。エチレンを全圧が 35 kg/cm^2 まで導入し、以後、全圧を 35 kg/cm^2 に、反応温度を 80°C に維持した。30分後、エタノール圧入により反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。

【0089】その結果、全生成物は 0.25 g であり、また、単位時間当たり、クロム 1 g 当たりの全生成物量（触媒活性）は 360 g であった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、液中含まれるオリゴマーの主生成物はヘキセン類であった。また、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度は 73.7% であった。

【0090】実施例4

150°C の乾燥器中で乾燥した 300 ml のオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブに、 3 kg/cm^2 の耐圧の破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けた。ヘプタン 50 ml 、トリエチルアルミニウム 45.6 mg （ 0.40 mmol ）を含むトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.51 ml

1、及び四塩化炭素 0.055 mmol を含む四塩化炭素のヘプタン溶液 1.1 ml を、オートクレーブに仕込んだ。触媒フィード管には、改良クロム含有化合物触媒液（C） 1 ml を仕込んだ。オートクレーブを 80°C に加熱し、エチレンを触媒フィード管に導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、エチレン及びクロム含有化合物と、トリエチルアルミニウム及びハロゲン含有化合物が接触し、エチレンの低重合が開始した。エチレンを全圧が 35 kg/cm^2 まで導入し、以後、全圧を 35 kg/cm^2 に、反応温度を 80°C に維持した。30分後、エタノール圧入により反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。

【0091】その結果、全生成物は 0.60 g であり、また、単位時間当たり、クロム 1 g 当たりの全生成物量（触媒活性）は 863 g であった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、液中含まれるオリゴマーの主生成物はヘキセン類であった。また、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度は 73.9% であった。

【0092】実施例5

実施例4において、触媒液として、改良クロム含有化合物触媒液（C）の代わりに改良クロム含有化合物触媒液（D） 1 ml を用いたこと以外は、同様に反応を行った。

【0093】その結果、全生成物は 0.74 g であり、また、単位時間当たり、クロム 1 g 当たりの全生成物量（触媒活性）は 1072 g であった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、液中含まれるオリゴマーの主生成物はヘキセン類であった。また、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度は 73.1% であった。

【0094】実施例6

実施例3において、触媒液として、改良クロム含有化合物触媒液（C）の代わりに改良クロム含有化合物触媒液（E） 1 ml を用いたこと以外は同様に反応を行った。

【0095】その結果、全生成物は 0.76 g であり、また、単位時間当たり、クロム 1 g 当たりの全生成物量（触媒活性）は 1095 g であった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、液中含まれるオリゴマーの主生成物はヘキセン類であった。また、得られたヘキセン類に対する1-ヘキセンの純度は 78.0% であった。

【0096】比較例1

150°C の乾燥器中で乾燥した 300 ml のオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブに、 3 kg/cm^2 の耐圧の破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けた。ヘプタン 50 ml 及びトリエチルアルミニウム 35.8 mg （ 0.31 mmol ）を含むトリエチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.4 ml を、オートクレーブに仕込んだ。触媒フィード管には、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_2$ （ 4.5 mg 、 0.02 mmol ）を含むヘプタン溶液（ 1 ml ）を仕込んだ。オートクレーブを 80°C に加熱し、エチレンを触媒

フィード管に導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、エチレン及びクロム含有化合物と、トリエチルアルミニウムが接触し、エチレンの低重合が開始した。エチレンを全圧が35 kg/cm²まで導入し、以後、全圧を35 kg/cm²に、反応温度を80℃に維持した。30分後、エタノール圧入により反応を停止し、生成物をガスクロマトグラフで定量した。

【0097】その結果、全生成物は0.04 gであり、また、単位時間当たり、クロム1 g当たりの全生成物量（触媒活性）は81 gであった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、液中に含まれるオリゴマーの主生成物はブテン類であった。

【0098】比較例2

比較例1において、(C₆H₆)Cr(CO)₃の代わりに[(Me₅C₅)CrCl₂]₂ (5.4 mg、0.02 mmol)を含むヘプタン溶液(1 ml)を用いたこと以外は、同様に反応を行った。

【0099】その結果、全生成物は2.66 gであり、

また、単位時間当たり、クロム1 g当たりの全生成物量（触媒活性）は4883 gであった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、主生成物はポリエチレンであり、液中に含まれるオリゴマーの主生成物はブテン類であった。

【0100】比較例3

比較例1において、(C₆H₆)Cr(CO)₃の代わりに[(Me₅C₅)CrMeCl]₂ (4.9 mg、0.02 mmol)を含むヘプタン溶液(1 ml)を用いたこと以外は、同様に反応を行った。

【0101】その結果、全生成物は2.06 gであり、また、単位時間当たり、クロム1 g当たりの全生成物量（触媒活性）は3853 gであった。生成オレフィンの分布は表1に示したが、主生成物はポリエチレンであり、液中に含まれるオリゴマーの主生成物はブテン類であった。

【0102】

【表1】

例		実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
低 重 合 反 応 条 件	溶媒種類 (量: ml) ※	HPT (50)	HPT (50)	HPT (50)	HPT (50)	HPT (50)	HPT (50)	HPT (50)	HPT (50)	HPT (50)
	触 媒 液	A	B	C	C	D	E	(C ₆ H ₆)Cr(CO) ₃	[(Me ₅ C ₅)CrCl ₂] ₂	[(Me ₅ C ₅)Cr(Me)Cl] ₂
	Cr 原子量 (mg)	1.1	1.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.1	1.1	1.1
	反 応 温 度 (℃)	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	エチレン圧 (kg/cm ²)	35	35	35	35	35	35	35	35	35
反 応 結 果	全 生 成 物 量 (g)	1.66	0.35	0.25	0.60	0.74	0.76	0.04	2.66	2.06
	C ₄	0.7	2.0	19.2	2.3	3.2	22.1	25.0	1.2	1.8
	C ₆ 全体	44.7	64.4	64.3	69.4	85.8	60.4	12.2	0.3	0.1
	C ₆ 中の1-ヘキセンの割合	87.5	78.0	73.7	73.9	73.1	78.0	62.1	49.7	100.0
	C ₈	1.5	4.8	9.3	2.8	2.1	3.1	0.0	0.0	0.0
	C ₁₀ ~C ₂₀	5.2	13.4	7.1	15.9	8.7	10.0	22.3	1.6	1.6
	C ₂₂ ~C ₃₀	0.8	0.8	0.0	3.5	0.8	0.4	0.0	1.0	1.0
	ワ ッ ク ス	0.2	0.0	0.0	2.3	0.0	0.1	0.0	1.1	1.5
	(wt%) 副生ポリエチレン	46.9	14.7	0.0	3.8	0.0	3.9	40.6	94.9	94.0
	触媒活性 (g-α-オレフィン/g-Cr·hr)	3046	697	360	863	1072	1095	81	4883	3853

※ HPT: n-ヘプタン

【0103】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のα-オレフィン低重合体の製造方法によれば、煩雑な操作を必要と

することなく工業的有利に1-ヘキセン等のα-オレフィンの低重合物を安定に、高収率かつ高選択率で製造することができる。